

PROGRAMME

N° 524

DES PRÉPARATIONS

CHIMIQUES ET PHARMACEUTIQUES

Effectuées dans le laboratoire de l'École supérieure de Pharmacie

DE MONTPELLIER

COMME ÉPREUVE PRATIQUE DES 3^e ET 4^e EXAMENS

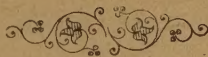
et dont la discussion publique aura lieu dans la séance du 3 mars 1893

PAR

Louis PORTALIER

Né à La Canourgue (Lozère)

Pour obtenir le grade de Pharmacien de 1^{re} classe



MONTPELLIER

IMPRIMERIE SERRE ET RICOME, RUE VIEILLE-INTENDANCE, 5

1893

École Supérieure de Pharmacie de Montpellier.

PROFESSEURS

- MM. J. E. DIACON (I. P. 10), DIRECTEUR. *Chimie générale.*
F. JEANJEAN (I. P. 10)..... *Chimie analytique et Toxicologie.*
L. COURCHET (A. 10)..... { *Histoire naturelle des médicaments.*
 Botanique.
N. *Physique.*
N. *Pharmacie.*
-

COURS COMPLÉMENTAIRES ET AUXILIAIRES

- MM. MASSOL, chargé du cours *Physique.*
GAY, agrégé, chargé du cours. . . *Pharmacie galénique.*
ASTRE, chargé du cours. *Chimie minérale.*
IMBERT, chargé du cours. *Minéralogie et Hydrologie.*
PLANCHON, chargé du cours . . . *Matière médicale.*
GAY, agrégé *Organographie.*
ASTRE, agrégé. *Pharmacie chimique.*
-

AGRÉGÉS

- MM. G. MASSOL (A. 10).
F. GAY. (A. 10).
C. ASTRE (A. 10), chargé des fonctions.
-

Secrétaire: H. GOT (I. P. 10).

Secrétaire honoraire: F.-J. BLAISE (I. P. 10).

NOTA.—L'École de pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats, dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

PROGRAMME

DES PRÉPARATIONS

CHIMIQUES ET PHARMACEUTIQUES

ACIDE SULFURIQUE PUR (SO^4H^2)

Historique. — L'acide sulfurique a été connu des anciens alchimistes, et, dès le XV^m^e siècle, Basile Valentin décrit sa préparation à l'aide du vitriol vert ou sulfate de fer.

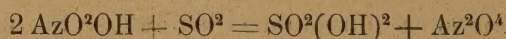
Son origine et sa consistance oléagineuse lui ont fait donner le nom d'huile de vitriol. Ce procédé de préparation fut le seul employé jusque vers 1720. A cette époque on commença à le fabriquer par la combustion du soufre avec le salpêtre en présence de l'eau. Ce procédé, d'abord employé en France, fut modifié peu après par le D^r Rolbuck en Angleterre, et Holker à Rouen, lesquels imaginèrent les chambres de plomb, qui, après avoir subi quelques perfectionnements, servent encore de nos jours à la préparation industrielle de cet acide.

Etat naturel.— L'acide sulfurique ne se trouve pas à l'état de liberté dans l'organisme de l'homme.

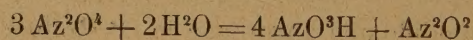
A l'état de combinaison avec les bases, on le rencontre en petites quantités dans le sang et dans tous les liquides de l'économie, à l'exception du lait, du suc gastrique et de la bile. On l'a trouvé à l'état libre dans certaines eaux voisines des massifs volcaniques. Telles sont les eaux du Rio-Vinagre qui en renferment 1 gr. 35 par litre, et celles de Paramo-de-Ruiz, qui, d'après Lardy, en contiennent jusqu'à 3 gr. 66 par litre.

Préparation.— L'acide sulfurique prend naissance en petite quantité par la combustion du soufre à l'air humide, par l'oxydation lente de l'hydrogène sulfuré et de l'acide sulfureux, en présence de l'air humide. Il se produit également par l'action de l'eau sur le chlorure de sulfuryle SO^2Cl^2 ; c'est donc l'hydrate de sulfuryle $\text{SO}^2(\text{OH})^2$. Dans l'industrie on le prépare en oxydant l'acide sulfureux par l'acide azotique en présence de l'air et de la vapeur d'eau.

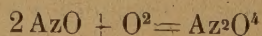
Tout d'abord, l'acide azotique se trouve réduit en hypoazotide par l'acide sulfureux



le peroxyde d'azote formé, se trouvant au contact de la vapeur d'eau, se dédouble en acide azotique et en bioxyde d'azote



enfin le bioxyde d'azote rencontrant l'air se convertit en peroxyde d'azote



que l'eau décompose de nouveau en acide azotique et bioxyde d'azote.

Tel est le cercle dans lequel se meut sans cesse l'acide azotique dans la fabrication de l'acide sulfurique.

Toutes ces réactions s'effectuent dans de vastes chambres formées de lames de plomb soutenues par une charpente en bois. Au sortir de ces chambres, l'acide sulfurique est concentré dans des bassines de plomb, jusqu'à ce qu'il marque 60° Baumé, puis dans des vases de verre ou de platine où il atteint le titre de 66°.

Impuretés et purification.— L'acide sulfurique livré par l'industrie renferme toujours un grand nombre d'impuretés provenant de matières premières ayant servi à sa fabrication. L'acide obtenu par la combustion du soufre est le plus pur et renferme du sulfate de plomb, de l'anhydride sulfureux, de l'acide chlorhydrique et des produits nitreux; s'il a été obtenu avec les pyrites, il renferme, en outre, de l'arsenic, du fer et autres métaux. Pour lui enlever toutes ces impuretés et le rendre propre à l'usage médical, le Codex emploie le procédé suivant :

On introduit 1.000 gr. d'acide du commerce et 10 gr. de sulfate d'ammoniaque dans une cornue de verre, dans laquelle on a préalablement placé trois ou quatre spirales de fil de platine et un peu de sable siliceux. On adapte à la cornue, sans bouchon ni lut, un ballon de verre; on la recouvre d'un couvercle en tôle pour la préserver du refroidissement et on la chauffe, sur ses parois latérales seulement, au moyen d'une grille annulaire spéciale.

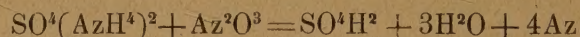
Grâce à ces précautions, l'acide sulfurique peut distiller sans soubresauts et, par conséquent, sans danger pour l'opérateur. Dès que l'on a recueilli le dixième environ du liquide, on remplace le récipient par un autre ballon sec et chaud et

l'on rejette ce produit qui renferme les matières volatiles, les acides chlorhydrique et sulfureux.

On poursuit l'opération jusqu'à ce que l'on ait obtenu à peu près les deux tiers du liquide soumis à la distillation.

L'acide condensé dans cette dernière partie de l'opération est pur. Celui qui reste dans la cornue retient les matières fixes, le sulfate de plomb et l'arsenic à l'état d'acide arsénique, soit qu'il y ait été amené en le chauffant, avant de distiller, avec un peu d'acide azotique, soit qu'il y préexistât, grâce aux produits nitreux souvent contenus dans l'acide du commerce.

Le sulfate d'ammoniaque a pour effet de détruire les produits nitreux avec lesquels il forme de l'eau, de l'acide sulfurique et de l'azote qui se dégage d'après la réaction



Propriétés physiques. — L'acide sulfurique pur, obtenu par distillation, est un liquide oléagineux, incolore et inodore. Sa densité à 0° est égale à 1.854, à 24° elle est de 1.834. Il se congèle vers — 34° et distille à 325°. Mais, comme l'a montré M. Marignac, ces propriétés se rapportent à un acide renfermant encore 0,5 p. 100 d'eau.

En faisant congeler cet acide, isolant les cristaux de leur eau mère et les soumettant de même à plusieurs fusions et cristallisations successives, M. Marignac a vu le point de congélation s'élever à + 10°,5, seulement l'acide reste alors facilement en surfusion jusqu'à 0° pour ne cristalliser qu'au contact d'un cristal d'acide ; la température se relève alors à + 10°,5. C'est là le véritable acide sulfurique pur, dit monohydraté SO^4H^2 . On l'obtient plus facilement en ajoutant une petite quantité d'anhydride sulfurique à l'acide distillé et chassant par un courant d'air sec l'excès d'anhydride.

Propriétés chimiques. — L'acide sulfurique est un des acides les plus énergiques que l'on connaisse. Un de ses traits saillants est sa grande affinité pour l'eau à laquelle il se combine avec contraction de volume et grand dégagement de chaleur. Son extrême avidité pour l'eau le fait employer tous les jours dans les laboratoires pour la dessiccation de l'air et de certains gaz. Cet acide ne se contente pas d'absorber directement l'eau, il enlève même les éléments de l'eau à des corps qui ne la contiennent pas toute formée; C'est pourquoi il noircit les substances hydrocarbonées, le sucre, le bois, etc. Lorsqu'on mélange de la neige ou de la glace pilée avec de l'acide sulfurique, elle fond, et, suivant les proportions employées, on observe un abaissement ou une élévation de température. Chauffé avec des corps avides d'oxygène, tels que le charbon, le soufre, le mercure, le cuivre, il est réduit et transformé en anhydride sulfureux.

On connaît un hydrate de cet acide dans lequel l'eau joue le rôle d'eau de cristallisation et qui cristallise à 0°. Sa formule est la suivante : $\text{SO}^4\text{H}^2 + \text{H}^2\text{O}$.

L'acide sulfurique est un acide bibasique, il peut donc former deux espèces de sels : des sulfates acides $\text{SO}^4\text{HM}'$ et des sulfates neutres $\text{SO}^4\text{M}'\text{M}'$.

Deux molécules d'acide sulfurique peuvent se combiner en perdant une molécule d'eau et former un anhydride $\text{S}^2\text{O}^7\text{H}^2$, l'acide disulfurique, généralement connu sous le nom d'acide sulfurique de Nordhausen.

Caractères. — 1° L'acide sulfurique précipite en blanc le chlorure de baryum. Le précipité est insoluble dans beaucoup d'eau et dans l'acide azotique.

2° Le précipité de sulfate de baryum, calciné avec un mé-

lange de charbon et de carbonate de sodium, est réduit à l'état de sulfure facilement reconnaissable.

Essai. — L'acide sulfurique pur doit être incolore. (matières organiques).

Chauffé sur une lame de platine, doit se volatiliser sans résidu (sels).

Mélangé à froid avec un peu de sulfate ferreux, ne doit pas se colorer en rose (composés nitreux).

Dans l'appareil de Marsh, ne doit pas donner d'anneaux (arsenic).

Traité, en solution étendue, par le nitrate d'argent, ne doit pas précipiter (acide chlorhydrique).

Lorsqu'on verse sur lui une couche d'eau, sans agiter, la surface de contact des deux liquides ne doit pas se troubler (sulfate de plomb).

Pharmacologie. — L'acide sulfurique n'est guère employé en médecine. On s'en sert, à l'intérieur, comme rafraîchissant et tempérant ou comme hémostatique, à la dose de 2 gr. par litre d'eau ; cette solution constitue la limonade sulfurique. A l'extérieur, on l'emploie comme caustique ; mais sa fluidité en rendant l'usage difficile, on a songé à remédier à cet inconvénient en le mélangeant avec des poudres inertes. Velpeau a employé le safran pulvérisé (caustique safrano-sulfurique), Ricord a remplacé le safran par le charbon (caustique carbo-sulfurique).

Les pharmacopées anciennes sont encombrées de formules de tisanes, sirops, potions, gargarismes, liniments, pomades, etc., à base d'acide sulfurique ; aujourd'hui, on ne trouve guère que l'eau de Rabel ou acide sulfurique alcoolisé dont on se sert pour dissoudre le sulfate de quinine.

L'acide sulfurique est un poison redoutable dont l'action est si rapide qu'il est presque toujours impossible de la combattre avec succès.

Les substances les plus propres à neutraliser ses effets sont la magnésie et la chaux.

CARBONATE D'AMMONIAQUE $\text{CO}^2(\text{AzH}^4)^2$

Les carbonates ammoniques correspondent aux carbonates de sodium et de potassium ; seulement, le carbonate neutre est très instable et tend à se transformer, déjà à une température peu élevée, en sesquicarbonate, en perdant de l'ammoniaque. Ces sels ont, en outre, une tendance à perdre une partie des éléments de l'eau qu'ils renferment, pour donner le carbamate d'ammonium $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{AzH}^2 \\ \text{OAzh}^4 \end{smallmatrix}$

Le carbonate ammonique du commerce est un produit complexe, combinaison ou mélange, d'une molécule de carbamate avec une molécule de bicarbonate d'ammonium $(\text{CO})^2 (\text{AzH}^2)(\text{OH})(\text{OAzh}^4)^2$.

Il se produit, dans la distillation sèche, de la corne, de l'ivoire et autres matières azotées ; les anciens alchimistes le connaissaient sous le nom d'esprit de corne de cerf.

Le produit industriel se prépare aujourd'hui en soumettant à la sublimation, dans des cornues ou chaudières en fer, un mélange de craie et de chlorure ou de sulfate d'ammonium. La chaudière est surmontée d'un chapiteau de plomb qui conduit la vapeur dans un récipient refroidi.

Pour purifier ce sesquicarbonate, on le distille de nouveau en ayant soin d'imprégner le sel d'une petite quantité d'ammoniaque avant de commencer la distillation. Cette addition a pour effet de compenser la perte qu'éprouve le sesquicarbonate qui, à la température ordinaire, perd de l'ammoniaque

et se transforme en bicarbonate. Ce dernier sel est le plus stable des carbonates d'ammonium.

Il est inaltérable à l'air, tandis que les deux autres se décomposent en perdant de l'ammoniaque.

Le carbonate ammonique est surtout employé dans la boulangerie de luxe et la pâtisserie, pour faire lever la pâte par les gaz qui se produisent à chaud.

Pharmacologie. — Le sesquicarbonate d'ammonium est un des médicaments les plus anciennement connus. Il est employé, à l'intérieur, à titre de stimulant et de diaphorétique ; il peut aussi faire fonction d'émétique.

On le prescrit en pilules, ou en solution dans une potion ou un sirop.

A l'extérieur, il agit comme rubéfiant et détermine même la vésication, suivant la durée du contact.

On utilise ses propriétés irritantes en faisant respirer ses vapeurs.

Le sel volatil anglais n'est autre chose que du carbonate de potassium et du chlorure d'ammonium, dont le mélange dégage lentement du carbonate d'ammonium.

Si on arrose ce sel avec de l'ammoniaque liquide et qu'on aromatise avec des essences, il prend alors le nom de sel de Preston.

Enfin, parmi les produits fournissant du carbonate d'ammonium, il ne faut pas oublier de citer la corne de cerf, qui donne, par la distillation sèche, trois produits complexes ayant eu leur vogue pendant plusieurs siècles, mais à peu près oubliés aujourd'hui.

Le premier, ou sel de corne de cerf, est formé de sesquicarbonate d'ammonium, mêlé à un peu de bicarbonate et d'huile pyrogénée.

Le second, ou esprit volatil de corne de cerf, est constitué

par du carbonate, du sulfure et du cyanure d'ammonium; des ammoniaques composées, etc.

Le dernier de ces produits est l'huile volatile de corne de cerf, mélange de carbures d'hydrogène et d'ammoniaques composées, telles que la méthylamine, l'éthylamine, la triéthylamine, l'aniline, la pyridine, etc.

OXYDE DE CUIVRE. CuO

L'oxyde de cuivre se rencontre dans la nature (cuivre noir ou mélaconite), il est alors rarement cristallisé et presque toujours en masses terreuses ou en lamelles à éclat métallique.

On peut l'obtenir en chauffant pendant longtemps du cuivre à l'air ou en calcinant l'hydrate, le carbonate ou l'azotate. C'est de ce dernier sel que l'on retire l'oxyde dont on fait un si fréquent usage dans l'analyse organique.

Pour l'obtenir, on traite, à chaud, dans une capsule, de la tournure de cuivre par de l'acide azotique concentré; il se produit du nitrate de cuivre, de l'eau et du bioxyde d'azote, suivant la réaction



Ce dernier, en présence de l'oxygène de l'air, se transforme en peroxyde d'azote, d'où grand dégagement de vapeurs rutilantes pendant l'opération.

Lorsque l'acide azotique ne dissout plus de cuivre, on filtre la liqueur sur de l'amianté et on l'évapore à siccité dans une capsule en porcelaine. Durant cette concentration, l'azotate de cuivre ayant perdu une partie de son acide azotique se trouve transformé en un sel basique, vert, insoluble dans l'eau; c'est ce produit calciné dans un creuset, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement d'hypoazotide, qui donnera l'oxyde.

Cet oxyde de cuivre ainsi obtenu est constitué par une poudre noire amorphe qu'on peut porter à une haute température sans qu'elle subisse d'altération. Il devient en partie cristallin lorsqu'on le calcine avec 5 fois son poids de potasse caustique (Becquerel). L'oxyde de cuivre amorphe est hygrométrique; aussi cède-t-il facilement son oxygène lorsqu'on le chauffe avec du charbon, ou dans un courant d'hydrogène, ou enfin avec des substances organiques. De là son emploi constant pour l'analyse de ces substances.

Lorsqu'on précipite un sel cuivrique par de la potasse, on obtient un précipité bleu d'hydrate cuivrique CuO^2H^2 , qui perd de l'eau et se transforme en oxyde de cuivre anhydre noir si l'on fait bouillir la liqueur dans laquelle il est en suspension. L'hydrate cuivrique est soluble dans l'ammoniaque et cette solution est d'un bleu intense.

Si on précipite par de la potasse un sel cuivreux au lieu d'un sel cuivrique, on obtient un précipité jaune d'hydrate cuivreux $\text{Cu}^2\text{O}^2\text{H}^2$; c'est cette réaction qui permet de distinguer les sels cuivreux des sels cuivriques.

AMMONIAQUE PURE. AzH^3 .

Historique.— L'ammoniaque était connue des alchimistes, mais surtout à l'état de combinaisons. Le sel ammoniac est décrit par Dioscoride dans le premier siècle de notre ère. Au quinzième siècle, Basile Valentin obtint l'ammoniaque libre, mais en dissolution, en traitant le sel ammoniac ou l'esprit de corne de cerf par une terre alcaline. Enfin, en 1774, Priestley put obtenir le gaz ammoniac sur la cuve à mercure en faisant agir la chaux sur le sel ammoniac.

Etat naturel. — L'ammoniaque se rencontre, libre ou plus souvent combinée, en petite quantité dans l'atmosphère; l'eau de pluie, l'eau de mer et un grand nombre d'eaux de source contiennent des sels ammoniacaux. On trouve encore de l'ammoniaque dans le suc des plantes, dans les liquides de l'économie, notamment dans l'urine, dans les excréments. Le chlorure ammonique s'extrayait autrefois, par sublimation, de la fiente de chameau.

Modes de production. — L'ammoniaque se forme dans un grand nombre de circonstances. Sous l'influence de l'étincelle électrique, l'azote et l'hydrogène s'unissent à l'état gazeux. L'hydrogène naissant s'unit également à l'azote pour former de l'ammoniaque; on rencontre celle-ci dans l'électrolyse de l'acide sulfurique étendu d'eau aérée.

La rouille qui se forme par l'oxydation du fer à l'air humide, en partie par oxydation directe, en partie par la décomposition de l'eau, renferme toujours des traces de carbonate ammonique.

Presque tous les composés organiques azotés donnent du carbonate d'ammonium par la distillation sèche, et de l'ammoniaque lorsqu'on les calcine avec de la chaux, de la soude ou de la chaux sodée.

Enfin on obtient de grandes quantités d'ammoniaque par la distillation de la houille dans la fabrication du gaz d'éclairage, et c'est de cette source que provient aujourd'hui la presque totalité de l'ammoniaque et des sels ammoniacaux.

Préparation. — On prépare généralement le gaz ammoniac en décomposant le chlorure d'ammonium par la chaux, qu'on pourrait remplacer par un alcali ou par la magnésie.



On mélange dans un ballon 1 partie de sel ammoniac pulvérisé avec 2 parties de chaux vive en poudre et on achève de remplir le ballon avec des fragments de chaux vive; on relie le ballon à une éprouvette à pied, à tubulure inférieure, contenant de la chaux pour dessécher le gaz qui est recueilli sur la cuve à mercure.

Quand on veut avoir le gaz ammoniac en dissolution, on dispose, à la suite du flacon laveur renfermant très peu d'eau, deux flacons de Woulf, contenant chacun 1500 gr. d'eau distillée. Les tubes qui amènent le gaz doivent plonger jusqu'à la partie inférieure du liquide, la solution d'ammoniaque étant plus légère que l'eau pure. On a soin de refroidir les flacons de Woulf pour faciliter la saturation du liquide. Ces flacons, de plus, doivent contenir une quantité d'eau distillée

égale à la moitié de leur capacité, à cause de l'augmentation de volume qui se produit à mesure que le gaz se dissout.

On peut préparer plus facilement de l'ammoniaque pure, en chauffant, dans un matras, l'ammoniaque du commerce; on la recueille à l'état gazeux, ou bien on la dissout dans de l'eau distillée comme il est dit ci-dessus, en ayant soin de mettre dans le flacon laveur une solution de soude caustique pour retenir les impuretés de ce produit commercial.

Propriétés physiques. — Le gaz ammoniac est incolore, doué d'une odeur pénétrante particulière; respiré, il provoque le resserrement de la glotte et produit une inflammation du larynx et des bronches.

Ce gaz est extrêmement soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther.

Sa densité par rapport à l'air est 0,5894 sous la pression normale et à 0°. Un litre pèse 0 gr. 7619. Faraday l'a liquéfié en 1823. La densité de l'ammoniaque liquide est égale à 0,73. Par son ébullition à $-33^{\circ},7$, elle détermine un abaissement de température considérable qu'on utilise pour la fabrication artificielle de la glace. L'appareil Carré a été construit dans ce but.

Propriétés chimiques. — Le gaz ammoniac éteint les corps en combustion. Il est combustible, mais s'enflamme difficilement dans l'air; il brûle au contraire dans une atmosphère d'oxygène avec une flamme pâle, d'un jaune-verdâtre.

Un jet de gaz ammoniac s'enflamme spontanément dans une atmosphère de chlore et brûle avec une flamme jaune très allongée, produisant d'épaisses fumées de chlorure d'ammonium. Si le chlore est en excès, il agit sur le chlorure d'ammonium formé et donne un liquide oléagineux qui détone avec une extrême violence sous les plus faibles influences.

L'iode agit de même en donnant de l'iodure d'azote, poudre noire détonant par le frottement. Le gaz ammoniac s'unit directement aux acides, et les corps ainsi formés sont de véritables sels, comparables aux sels de potassium avec lesquels ils présentent de nombreux cas d'isomorphisme.

En les envisageant comme des produits d'addition HClAzH^3 ; $\text{AzO}^3\text{HAzH}^3$; $\text{SO}^4\text{H}^2\text{AzH}^3$; $\text{SO}^4\text{H}^22\text{AzH}^3$; une semblable analogie est difficile à concevoir. Elle ressort, au contraire, très clairement si on envisage les sels ammoniacaux comme renfermant un radical AzH^4 , l'ammonium, fonctionnant comme un métal. Le sel ammoniac devient alors le chlorure d'ammonium AzH^4Cl , le nitrate d'ammonium AzO^3AzH^4 , etc.

Essai. — L'ammoniaque pure, préparée avec de l'eau distillée, ne doit pas laisser de résidu quand on l'évapore sur une lame de platine; neutralisée par l'acide azotique, elle ne doit pas précipiter par l'azotate d'argent (chlorures), ni par l'azotate de baryum (sulfates). Elle ne doit pas donner de précipité blanc avec l'eau de chaux (carbonates) et avec l'oxalate d'ammonium (chaux). Enfin l'hydrogène sulfuré ne doit pas la précipiter (plomb, cuivre).

Pharmacologie. — Le gaz ammoniac agit comme excitant local; il devient un stimulant général lorsqu'il a pénétré dans l'appareil sanguin; aussi fait-on souvent respirer de l'ammoniaque pour combattre la syncope, le vertige, l'asphyxie produite par certains gaz.

Sa solution est irritante ou caustique, suivant son degré de concentration.

En solution concentrée, c'est un caustique puissant employé avec efficacité contre les morsures des vipères et les piquûres des insectes.

En solution étendue, elle n'est que rubéfiante: c'est ainsi qu'elle agit dans l'eau sédative, le liniment ammoniacal, le baume opodeldoch et la pommade de Gondret.

A l'intérieur, on l'administre à titre de stimulant diffusible ou pour dissiper l'ivresse. Elle faisait partie d'un grand nombre d'anciennes formules inusitées aujourd'hui.

CHLORURE STANNEUX. SnCl_2

Le chlorure stanneux est un puissant agent réducteur fréquemment employé dans les laboratoires. On l'obtient anhydre par l'action du gaz chlorhydrique sec sur l'étain.

Il est dans ce cas constitué par des masses transparentes et brillantes, à cassure vitreuse.

Le chlorure hydraté (sel d'étain) s'obtient en dissolvant la grenaille d'étain dans l'acide chlorhydrique, d'abord à froid, puis vers 70° . Quand la solution marque 75 à 78° Baumé, on l'abandonne à la cristallisation, puis on fait égoutter les cristaux à l'abri du soleil, sans quoi ils se recouvrent d'une couche d'oxychlorure insoluble.

Les cristaux ainsi obtenus sont des prismes renfermant deux molécules d'eau de cristallisation $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, qu'on ne peut leur enlever par la chaleur sans qu'il y ait en même temps dégagement d'acide chlorhydrique.

Ce sel se dissout dans $0,37$ d'eau froide avec abaissement de température; mais si on étend la solution d'une plus grande quantité d'eau, elle se trouble en laissant déposer de l'oxychlorure.

Le chlorure stanneux forme des chlorures doubles parfaitement cristallisés, par exemple $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ et $\text{SnCl}_2 \cdot \text{BaCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Il se combine aussi au gaz ammoniac.

Ce sel n'est guère employé que dans les laboratoires ou dans l'industrie.

ETHER SULFURIQUE PUR $(C^2H^5)^2O$

L'éther a été découvert en 1540 par Valérius Cordus dans l'action de l'huile de vitriol sur l'alcool.

Ce composé prend naissance lorsqu'on fait agir des déshydratants sur l'alcool :



Il se forme encore par l'action du bromure ou de l'iodure d'éthyle sur l'éthylate de sodium :



Enfin, il se produit par l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool, et c'est ce mode de production qui sert généralement à sa préparation.

Préparation. — On mélange dans une cornue tubulée 7 parties d'alcool avec 10 parties d'acide sulfurique.

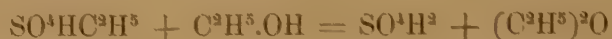
La cornue, chauffée au bain de sable, est en communication avec un bon réfrigérant et un récipient refroidi. La tubulure de la cornue porte un thermomètre et un tube communiquant avec un réservoir contenant de l'alcool. On chauffe le mélange vers 140° et on y fait couler lentement de l'alcool, de façon à maintenir toujours le liquide à la même hauteur dans la cornue.

Le produit distillé est ensuite abandonné pendant 24 heures avec de la potasse caustique, décanté, séché au chlorure de calcium et rectifié.

La théorie de la transformation de l'alcool en éther donnée par Williamson est la suivante : l'alcool réagit sur l'acide sulfurique en formant de l'acide éthylsulfurique et de l'eau qui distille



et l'excès d'alcool décompose, à la température de 140°, l'acide éthylsulfurique en régénérant l'acide sulfurique et formant de l'éther :



On voit donc que l'acide sulfurique, étant sans cesse régénéré, pourra transformer en éther une nouvelle quantité d'alcool, et l'on peut ainsi préparer l'éther d'une façon continue.

Purification. — Procédé de MM. J. Regnaud et Adrian. — L'éther livré par le commerce n'est pas pur ; il contient de l'eau, de l'alcool, de l'huile douce de vin et souvent de l'acide sulfureux provenant de la réduction de l'acide sulfurique.

Pour le rectifier, on l'agite avec une solution concentrée de potasse ou de soude et on le laisse macérer ainsi 24 heures. On décante alors l'éther avec un siphon en verre, on l'introduit avec 6 centièmes d'huile d'amandes dans un alambic bien sec et on distille, ne recueillant que les quatre premiers cinquièmes de l'éther. On lave cet éther avec 2 fois son volume d'eau, on le décante après repos et on le met en contact pendant 36 heures avec le dixième de son poids d'un mélange à parties égales de chlorure de calcium fondu et de chaux éteinte calcinée. On distille une deuxième fois au bain-marie et on ne recueille que les neuf premiers dixièmes. On a ainsi de l'éther pur.

Sortes commerciales. — On trouve dans le commerce quatre sortes d'éther que l'on différencie par la densité ou par le degré pris à l'aréomètre Baumé.

1° *Ether pur*, ne renfermant ni eau ni alcool, de densité à $+ 15^{\circ} = 0,720$ et marquant 66° Baumé. C'est là l'éther chimiquement pur, l'éther anesthésique ;

2° *Ether rectifié du commerce*, c'est la sorte commerciale pure, renfermant 3 o/o d'alcool et des traces d'eau. Sa densité à $+ 15^{\circ} = 0,724$ à l'aréomètre Baumé, il marque 65° ;

3° *Ether à 62° Baumé*, assez impur et réservé pour l'usage vétérinaire ; sa densité à $+ 15^{\circ} = 0,735$.

4° *Ether à 56° Baumé*, contenant 25 o/o d'alcool, 3 o/o d'eau et des éléments étrangers ; sa densité à $+ 15^{\circ} = 0,758$.

Le Codex indique de préparer :

1° L'*ether pur* ou anesthésique ;

2° L'*ether à 56° Baumé*, en mêlant 700 gr. d'éther rectifié du commerce (ether à 65° Baumé) avec 300 gram. d'alcool à 90° ;

3° La *liqueur d'Hoffman*, en mêlant 100 gram. d'éther rectifié du commerce avec 100 gram. d'alcool à 90° .

Propriétés physiques et chimiques. — L'éther est un liquide incolore, d'odeur agréable et de saveur brûlante. Il est très mobile et très léger, sa densité est de 0.736 à 0° et 0.720 à $+15^{\circ}$. Il est très volatil et bout à $35^{\circ}5$; ses vapeurs ont une forte densité. L'eau en dissout environ un dixième, et inversement il dissout 1/36 d'eau ; il est au contraire miscible en toutes proportions avec l'alcool, le chloroforme et la benzine.

L'éther dissout un grand nombre de substances, moins cependant que l'alcool. Il dissout bien l'iode, le brome, le phosphore, un peu le soufre. Enfin l'éther dissout très bien les graisses et les acides gras, certains alcaloïdes.

L'éther brûle avec une flamme éclairante ; ses vapeurs détonent fortement lorsqu'elles sont mélangées avec l'air et surtout avec l'oxygène.

Le chlore réagit sur l'éther avec une violence inouïe : on obtient ainsi différents éthers chlorés : l'éther monochloré l'éther bichloré, l'éther tétrachloré, l'éther perchloré.

Le brome donne avec l'éther un produit d'addition $(C^2H^5)^2 OBr^2$ qui se dépose quand on refroidit une solution éthérée de brome.

La potasse n'attaque pas sensiblement l'éther ; au contraire les acides le dédoublent.

Essai. — L'éther contient généralement de l'eau, de l'alcool et de l'huile douce de vin par suite d'une purification incomplète.

Pour reconnaître la présence de l'eau, on aura recours à un essai densimétrique. Pour déceler des traces d'eau, on se servira du sulfate de cuivre anhydre, qui deviendra bleu, par suite de son hydratation, si l'éther renferme très peu d'eau.

Pour rechercher l'alcool, on pourra ajouter un cristal de fuchsine qui se dissoudra et colorera la liqueur en rouge, si elle contient de l'alcool. On pourra également se baser sur la solubilité de l'éther dans l'eau ; pour cela, dans un tube divisé en 20 parties égales, on introduira 10 parties d'éther et 10 parties d'eau ; si, après agitation et séparation complète des deux liquides, le volume occupé par l'éther est inférieur à 9 divisions, on pourra affirmer que l'éther soumis à l'expérience contient de l'alcool ; l'eau ne dissout, en effet, qu'environ 1/10 d'éther pur.

Quant à l'huile douce de vin, on la reconnaîtra à sa mauvaise odeur. A cet effet, on verse un peu d'éther sur la main, et lorsqu'il est volatilisé on perçoit une odeur désagréable. On peut également distiller de l'éther au bain-marie, et à la fin de l'opération on trouvera comme résidu un liquide épais ayant une odeur forte et repoussante. Rien de tel ne se produit lorsque l'éther ne renferme pas de l'huile douce de vin.

Pharmacologie. — L'éther est employé à l'extérieur comme anesthésique local. Il est, en effet, très volatil et, en s'évaporant, produit une réfrigération qui peut aller jusqu'à l'anesthésie. A l'intérieur, on le prescrit en solution aqueuse (eau éthérée), en potion (potion antispasmodique), en sirop (sirop d'éther), en solution dans l'alcool (liqueur d'Hoffmann), ou renfermé dans des capsules de gélatine, comme excitant et ultérieurement comme sédatif et antispasmodique.

Lorsqu'il pénètre dans la circulation par les voies respiratoires, l'éther amène ordinairement assez rapidement l'anesthésie générale. On préfère toutefois le chloroforme à l'éther comme anesthésique, quoique, d'après quelques praticiens, le chloroforme ait une certaine action sur le cœur.

L'éther s'emploie, enfin, en pharmacie, comme véhicule des teintures éthérées et comme dissolvant dans la préparation des extraits éthérés. On s'en sert également pour préparer le tannin, le collodion, etc.

EXTRAIT DE GAYAC

L'extrait de gayac se retire du *Guajacum officinale*, de la famille des Rutacées et de la tribu des zygomphyllées. Cet arbre, qui croît dans les Antilles, atteint souvent une hauteur et un diamètre considérables. Il arrive dans le commerce en troncs, ou en bûches quelquefois recouvertes de leur écorce. Ce bois est très dur et bien plus pesant que l'eau ; il n'a pas d'odeur sensible à froid, mais, lorsqu'on le râpe, il prend une légère odeur balsamique. Sa râpure a une saveur âcre et strangulante, elle est jaunâtre et devient verte au contact de l'air et de la lumière, ou lorsqu'on l'expose aux vapeurs nitreuses.

On trouve dans le commerce le bois, l'écorce et la résine de gayac. C'est avec ce bois râpé que l'on prépare l'extrait de gayac dans les conditions suivantes : on fait bouillir 1.000 gr. de bois de gayac râpé avec 9.000 gr. d'eau distillée, pendant une heure, et on passe à travers une toile ; le résidu est soumis à une seconde décoction avec une quantité d'eau distillée égale à la première ; on laisse déposer pendant 12 heures et on évapore au bain-marie les liquides décantés. Lorsque la solution extractive a pris une consistance molle, on y ajoute environ le huitième de son poids d'alcool à 80° ; on mélange exactement et on achève l'évaporation jusqu'à consistance d'extrait. Le produit ainsi obtenu est caractérisé par son odeur balsamique rappelant celle de la vanille et par son peu de solubilité dans l'eau. Les oxydants lui communiquent les

mêmes colorations qu'à la résine, dont il est principalement formé et qu'on ne saurait passer sous silence.

La résine de gayac est brune quand elle est conservée dans l'obscurité; elle devient verte sous l'influence de la lumière solaire; cette coloration est due à l'action des rayons violets du spectre, tandis que les rayons rouges la décolorent complètement. Ce phénomène provient évidemment d'une oxydation, car il peut être produit immédiatement par le chlore, et par le perchlorure de fer.

Cette résine est soluble dans l'alcool, dans l'éther et dans les alcalis; les huiles grasses ne la dissolvent pas. En solution alcoolique, elle blanchit par addition d'eau; l'acide chlorhydrique y forme un précipité gris cendré, l'acide sulfurique un précipité vert pâle et le chlore un précipité bleu; les vapeurs nitreuses colorent en bleu un papier trempé dans cette solution.

La résine de gayac a été le sujet des recherches d'un grand nombre de chimistes. Selon Hadelich, elle contient les matières suivantes:

Acide gayaconique.	70,5
Résine acide de gayac	10,5
Résine β	9,8
Gomme	3,7
Cendres ou substances minérales .	0,8
Acide gayacique, matière colorante jaune, impuretés.	4,7

La résine de gayac extraite du bois n'est pas la même que celle que l'on retire de l'écorce; cette dernière, en effet, ne bleuit pas en présence des vapeurs nitreuses.

Le gayac, employé soit en décoction, soit en extrait, est

stimulant et diaphorétique; on l'utilise contre les maladies cutanées, la syphilis, la goutte, etc. Sa teinture alcoolique est usitée comme dentifrice. Associé, en parties égales, aux racines de squine, de salsepareille et de sassafras, il constitue les espèces sudorifiques.

LINIMENT DE ROSEN

Le liniment de Rosen se prépare aujourd'hui en triturant dans un mortier 5 gr. de beurre de muscade et 5 gr. d'essence de girofle; on ajoute ensuite peu à peu 90 gr. d'esprit de genièvre.

Voici la véritable formule du liniment de Rosen de Roseintin, tirée de son *Traité des maladies des enfants*, et traduite du suédois par le D^r Fabvre de Villebrun, en 1778:

Esprit de genièvre 59 gr. 39

Huile de muscade { à 1 gr. 24

Huile de girofle }

L'efficacité de ce liniment est due principalement au beurre de muscade qu'il renferme; ce beurre est, en effet, un excitant fréquemment usité en frictions. Il fait partie du baume nerval, et ses éléments se retrouvent dans les préparations dont fait partie la muscade, telles que l'élixir de garus, la teinture de Bonferme, etc.

Le liniment de Rosen est souvent employé en médecine, en frictions sur la colonne vertébrale, dans le marasme des enfants. Christien (de Montpellier) l'a prescrit avec succès dans la chorée, en frictions trois fois par jour, à la dose d'une cuillerée à café.

FIN

Vu et permis d'imprimer:
Montpellier, le 24 février 1893.
le Directeur de l'Ecole,
J.-E. DIACON.

LISTE DES PRÉPARATIONS

Acide sulfurique pur.

Carbonate d'ammoniaque.

Oxyde de cuivre.

Ammoniaque pure.

Chlorure stanneux.

Ether sulfurique pur.

Extrait de gayac.

Liniment de Rosen.
